特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

WIPO (法第 12 条、法施行規則第 56 条) [PC T36 条及びPCT規則 70]

	REC'D	1	9	JAN	2006
Į	WIPO				PCT

出願人又は代理人 の書類記号 F-3583PT	今後の手続きについては、様式PCT/I	「PEA/416を参照すること。
国際出願番号 PCT/JP2004/017158	国際出願日(日.月.年) 18.11.2004	優先日 (日.月.年) 19.03.2004
国際特許分類(I P C) Int.Cl. <i>C08F8/44</i> (<i>F24F3/14</i> ((2006.01), B01D53/28(2006.01), B01J20/2 (2006.01)	6(2006.01), C08F8/12(2006.01),
出願人 (氏名又は名称) 日本エクスラン工業株式会社		
1 この報告集け PCT35 冬に甘べきっ	の国際文件金木松目~ルナン・コールファ	

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で4 ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. 🔽 附属書類は全部で10 ページである。
▼ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙(PCT規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)
▼ 第 I 欄 4 . 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
b.
配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。
(実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
▼ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
□ 第Ⅱ欄 優先権 □ 第Ⅲ欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
第IV欄 発明の単一性の欠如
▼ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付
けるための文献及び説明 「 第VI欄 ある種の引用文献
第VIIII ある種の別用文献 第VIIIII 国際出願の不備
□ 第VⅢ欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 11.10.2005	国際予備審査報告を作成した日 04.01.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 吉宗 亜弓
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3457

第 I	欄	報告の基礎	
1. 言	言語に	に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎	とした。
		出願時の言語による国際出願	
ı		国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b)	5 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
	***	国際公開 (PCT規則12.4(a))	,
	Ľ	■ 国際予備審査(PCT規則55.2(a)又は55.	3(a))
2. こた	この報 と <i>差</i> 権	報告は下記の出願書類を基礎とした。 (法第6g 替え用紙は、この報告において「出願時」とし、	条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出され 、この報告に添付していない。)
Ĩ		出願時の国際出願書類	
	y j 1	明細書	
		第 1-3, 6-11, 14-18, 20-23, 25, 26, 28-31 ページ	、出願時に提出されたもの
	:	第 4, 5, 12, 12/1, 13, 19, 24, 27 ページ:	*、 <u>11.10.2005</u> 付けで国際予備審査機関が受理したもの *、 付けで国際予備審査機関が受理したもの
		第 ページ:	*、 付けで国際予備審査機関が受理したもの
Ŀ		請求の範囲	
	1	第	、出願時に提出されたもの
	3	第	*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの *、 <u>11.10.2005</u> 付けで国際予備審査機関が受理したもの
	ĵ	第	
5		図面	
	9	第 <u>1-7</u> ****/ 図、	、出願時に提出されたもの
	, ,	第 ページ/図*	、出願時に提出されたもの *、 付けで国際予備審査機関が受理したもの *、 付けで国際予備審査機関が受理したもの
r		配列表又は関連するテーブル	、1117 (国际) 開番直域関が支圧したもの
B	wal be-	配列表に関する補充欄を参照すること。	
3. 5	7 7	補正により、下記の書類が削除された。	
	L	明細書 第	ページ
	Į.		
	Г	the state of the s	ページ/図
		num.	すること)
. F	<u>آ</u> خ	この報告は、補金欄に示したように この報告	に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超
	3	えてされたものと認められるので、その補正が	されなかったものとして作成した。 (PCT規則70.2(c))
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
		請求の範囲 第	5 ページ
		図面 第	ページ/図
	H	■ 配列表(具体的に記載すること) ■ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載す	ナること)
: 4.	に該	亥当する場合、その用紙に "superseded" と記入	、ナカ Z > L 以上 Z
	. — ну		< C 4 V 2

特許性に関する国際予備報告

国際出願番号 PCT/JP2004/017158

無規性 (N) 請求の範囲 1-8		_			
進歩性(IS) 請求の範囲 1-8 請求の範囲 1-8 産業上の利用可能性(IA) 請求の範囲 文献及び説明(PCT規則70.7) 計求の範囲 請求の範囲 1-8 方数及び説明(PCT規則70.7) 計求の範囲					
護求の範囲 1-8 請求の範囲 1-8 商求の範囲 1-8 産業上の利用可能性(IA) 請求の範囲 文献及び説明(PCT規則70.7) 計求の範囲 請求の範囲 1-8 方式の範囲 1-8 京本の範囲 1-8 「大大の範囲」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにも」 1-8 「おおりにはいずれの文献にも」	詩	求の範囲	1 – 8		有
	請。	求の範囲			無
	5 本-	th of the H			
産業上の利用可能性(IA) 請求の範囲 1-8 請求の範囲 1-8	で有言	^{水の配囲} 求の節囲	1-8		有 無
請求の範囲 文献及び説明 (PCT規則 70.7) 請求の範囲 1 - 8 に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも					
文献及び説明 (PCT規則 70.7) 請求の範囲 1 - 8 に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも		求の範囲	1-8		有
請求の範囲1-8に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも	青	犬の範囲			無
請求の範囲1-8に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも	PCT規則 70. 7)				
間がい単四1一〇に除る発明は、国際調査報告で引用されたいすれの文献にもれておらず、当業者にとって自明なものでもないから、新規性及び進歩性を有す	1 _ 017157	3 △ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	i 未	3	_ , '
れておらず、当業者にとって目明なものでもないから、新規性及び進歩性を有っ	エーのに示る	完明は、国际師	重報音で引用された	いすれの又飲ん	こも記す
	、当業者にと、	って自明なもの	でもないから、新規性	4及び准歩性を	有する
	、日来省にこ、	つく日明なもの	でもないから、新規は	生及い進歩性を	有する
			2 (1)///21		11 / 0

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 I.4 欄の続き

出願時の明細書において、[0079]の「200 \times 65%RHのとき55%、200 \times 90%RHのとき92%」なる記載と、[表1]の記載とが一致しておらず、いずれかに誤記が存在することは明らかであるが、[0079]と[表1]のいずれの記載が正しいものであるのか、出願時の明細書の記載から自明であるとは認められない。

したがって、[0079]を「200×65%RHのとき 56%、200×90%RHのとき 98%」とする補正は、出願時の明細書の開示の範囲を超えている。

度を有する有機系重合体となることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明の上記目的は、極性基として塩型カルボキシル基を $1.0\sim10.0 \text{meq/g}$ およびスルホン酸基および/または塩型スルホン酸基を $0.1\sim2.0 \text{meq/g}$ 含有する架橋重合体からなる吸放湿性超微粒子であって、平均1次粒子径が $0.1 \mu \text{m}$ 以下であり、20%、65%RHおよび 90%RHにおける飽和吸湿率がそれぞれ 20 重量%以上および 40 重量%以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子により達成される。

[0012] また、かかる吸放湿性超微粒子は、該粒子を基材に定着せしめた吸放湿性シート、該シートを積層してなる吸放湿性素子、および該素子を一要素としてなる加除湿装置として、吸放湿の速度を要求される分野に供される。

発明の効果

[0013] 本発明の吸放湿性超微粒子及び該超微粒子を用いた製品を使用することにより、吸湿・放湿を繰返すことにより除湿を行なう装置、機器、システムでは、本材料の速い吸湿速度が寄与し、除湿性能を向上させることができ、効率を上げる、或は設備の小型化が可能になるといった効果が得られる。また、性能が向上する結果、これまで放湿、再生に多くのエネルギーを要していたものが、少しのエネルギーで従来と同じ能力を得ることができるようになり、結果として省エネルギーの効果も得ることができることが可能となった。

図面の簡単な説明

[0014][図1]本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートである。

[図2]本発明の吸放湿性シートよりなるハニカム状吸放湿性素子である。

[図 3]本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート状の吸湿素子より形成された吸放湿性ローターである。

[図 4]本発明の吸放湿性シートよりなる吸放湿性ローターを用いた加除湿装置である。

[図 5]本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートを、通気方向が同じになるように積層した吸放湿性素子である。

[図 6]本発明の吸放湿性シートよりなるコルゲート片段シートを、通気方向が異なるように積層した吸放湿性素子である。

[図 7]本発明の、通気方向が同じになるように積層した吸放湿性素子を用いたバッチ切替方式の加除湿装置である。

符号の説明

- [0015]1 吸放湿性シート
 - 2 吸放湿性ローター
 - 3 モーター
 - 4 被除湿高湿度気体
 - 5 除湿後気体
 - 6 被加湿低湿度気体
 - 7 加湿後気体
 - 8 ヒーター等熱源
 - 9 ファン
 - 10 除湿・加湿領域区切りシール
 - 11 吸放湿性素子充填カラム
 - 12 3方バルブ

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明を以下に詳細に説明する。

まず本発明における吸放湿性超微粒子は、塩型カルボキシル基を 1.0~10.0meq/g およびスルホン酸基および/または塩型スルホン酸基を 0.1~2.0meq/g 含有し、かつ架橋重合体、即ち架橋構造を有する重合体からなることが必要である。本発明では適正な架橋構造の存在により、超微粒子による広い表面積性の利点が生かされる。なお架橋構造の存在は、水への溶解性で確認できる。塩型カルボキシル基は、吸湿性を発現させるための親水性の高い極性基であり、高い吸湿性能を得ようとする場合、できるだけ多くの該基を含有することが好ましい。しかし、吸湿量と同時に吸湿速度の速いものとするためには、架橋構造との割合において適当なバランスをとることが必要で、具体的には塩型カルボキシル基量があまり多すぎる場合、即ち10.0meq/g を超える場合、導入できる架橋構造の割合が少なくなりすぎ、吸水性樹脂の性格が強くなり、既述の通り粘着性がでる、或いは吸湿速度の低下が起こるなどといった問題が生じてくるため、本発明の目的を達成することはできない。

または、全体にわたり芯部まで反応させる、特定の部分を限定して反応させる等適 宜選択できる。なお、ここに使用するヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジ ン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒド ラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニ ジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラ ジン誘導体である。

- [0035] 本発明において、吸放湿速度を高めるための要件として、吸放湿性超微粒子の平均1次粒子径は0.1μm以下であることが必要である。ここで言う平均1次粒子径とは、吸放湿性超微粒子が、会合または凝集が起こっていない状態(1次粒子)での粒子径の平均したものを言う。該微粒子が溶媒中に微分散、あるいはエマルジョン状で存在する場合は、水中に完全に分散させその平均粒子径として測定した値を用いる。
- [0036] この粒子径が、0.1μmより大きい場合次の2つの点で好ましくない: (1) 比表面積が小さくなり、最も吸湿速度の向上に寄与する表面吸着量が低下する。(2) 半径が大きくなるため、粒子の中心部までの水分子の移動時間が長くなる。このため極短時間では、水分子が粒子の中心部まで移動することができず、中心部は吸湿速度には寄与せず、本来持っている吸湿能力が発現できない。
- [0037] 飽和吸湿率と、短時間での吸湿量、即ち吸湿速度との間には完全な正比例の関係は成り立たないが、本発明超微粒子の目的である優れた吸放湿速度、吸放湿性能を達成するためには、少なくとも飽和吸湿率が20℃、65%RH(相対湿度)および90%RHでの飽和吸湿率がそれぞれ20重量%および40重量%以上であることが必要である。この飽和吸湿率の値がそれぞれの相対湿度で20重量%および40重量%に満たない場合、基本的性能として吸湿性能が低いものとなり、またその結果放湿性能も劣ったものとなり、本目的を達成することができない。なおここで言う飽和吸湿率とは、一定温湿度下における飽和状態での吸湿率のことである。
- [0038] 本発明の吸放湿性超微粒子は、上記塩型カルボキシル基以外の極性基としてスルホン酸基および/または塩型スルホン酸基を併せ含有する。加えて、本発明の吸放湿性超微粒子は塩型ではないカルボン酸基はもちろんのこと、例えばアミノ基、リン酸基、塩型リン酸基、水酸基、ニトロ基、アルデヒド基、アミド基、ニトリル基

12/1

、メルカプト基等の極性基を併

せ含有することができる。スルホン酸基および/または塩型スルホン酸基(以下スルホン酸(塩)基と記す)は、水系で吸放湿性の超微粒子を安定的に得る、あるいは存在させることに寄与し、吸湿性にも好適な高い親水性基である。なお、本発明に記載するスルホン酸(塩)基とは、一置換硫酸エステルおよびその塩(-O-SO $_3$ H(またはM:塩))を含む。

- [0039] ここで、塩型カルボキシル基とともに併せ含有するスルホン酸(塩)基の量は、0.1~2.0meg/gである。該基の量が0.1meg/gより少ない場合は、水系において微粒子の有する電荷によるイオン反発が小さくなるため、超微粒子を得られないことがあり、また超微粒子を安定に存在させることが困難となる場合がある。一方、スルホン酸(塩)基の量が2.0meg/gを超える場合、ポリマーとしての親水性の度合いが大きくなりすぎ、吸水性樹脂と同様な状態となり既述のような問題が発生することがある。また、スルホン酸(塩)基は塩型カルボキシル基に比べ、単位重量あたりの吸湿量が小さいため、塩型カルボキシル基が減りスルホン酸(塩)基が増えることにより吸湿能力そのものの低下を招くといった問題がある。
- [0040] また、このスルホン酸基の塩の型としてもスルホン酸基と塩構造を形成するものであれば特に限定はなく、例えば Li、Na、K、Rb、Cs 等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等のアルカリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni 等のその他の金属、NH4⁺、アミン化合物等の有機の陽イオン等を挙げることができる。なかでも、吸放湿速度の向上に特に効果のあるカリウム塩型カルボキシル基との共存が可能である、カリウム型がより好ましい。また、上記の塩を1種以上同時に用いることもできる。
- [0041] このスルホン酸(塩) 基の導入方法としては、特に限定はなく、スルホン酸(塩) 基を有する単量体を共重合する方法、開始剤あるいは連鎖移動剤よりポリマー末端にスルホン酸(塩) 基を導入する方法、スルホン酸(塩) 基を有する反応性乳化剤を用い、重合を行なうことにより重合体中にスルホン酸(塩) 基を導入する方法などを挙げることができる。
- [0042] スルホン酸(塩)基を有する単量体を共重合する方法に用いることのできる単量体としては、例えばビニルスルホン酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、スチレンスルホ・

らの方法の際、先に記載した、多孔質物質を同時に用いることもできる。

- [0059] このような方法に用いることのできる、重合性化合物としては、カルボキシル基の導入のために用いられる単量体、あるいは共重合可能な単量体および架橋性の単量体として先に例示した単量体を使用することができる。なかでも、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の吸放湿性超微粒子と親和性の高い、あるいは反応性のある官能基を有するものが好ましい。またこれら重合性化合物の使用量としては特に限定はないが、吸放湿性能を阻害する方向に働くため、できるだけ少ない量を用いることが好ましく、実用上は吸放湿超微粒子に対し0.1~20.0wt%、より好ましくは1.0~10.0wt%使用するのが適当である。
- [0060] 重合性化合物を重合せしめる方法については、特に限定はなく、一般に使用できる重合法を用いることができる。なかでも、塗布済みのシートの乾燥時の熱を有効に活用できる熱分解型の開始剤、あるいはレドックス型の開始剤を用いた重合、または電子線、紫外線等のエネルギー線による方法が良好な結果を与える。
- [0061] 熱分解型の開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジー t ーブチル、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、2,4ージクロル過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、シクロヘキサノンペルオキシド、t ーブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジー t ーブチルペルオキシド、pーメンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物系開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスー2,4ージメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4,4'ーアゾビスー4ーシアノ吉草酸等のアゾ系開始剤等を挙げることができる。
- [0062] レドックス型の開始剤としては、クメンヒドロペルオキシドあるいはジアルキルペルオキシドとアミン、ポリアミン、鉄塩;過酸化水素とアンモニア、エチルアミン、鉄塩;過硫酸カリウムあるいは過硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、鉄塩;過塩素酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウム;硫酸セリウムとアルコール、アミン、デンプンなどの組合せを挙げることができる。
- [0063] また、電子線あるいは紫外線等のエネルギー線による方法においては、一般に用

消費されたNaOH水溶液消費量(Y(ml))を求め、次式によって試料中に含まれる全カルボキシル基量を算出した。

(全カルボキシル基量m e q/g) = 0. 1 Y/X

別途、上述の全カルボキシル基量測定操作中の1N塩酸水溶液添加によるpH2 への調整をすることなく同様に滴定曲線を求め、試料中に含まれるH型カルボキシ ル基量を求めた。これらの結果から次式により塩型カルボキシル基量を算出した。

(塩型カルボキシル基量m e q / g) = (全カルボキシル基量) - (H型カルボキシル基量)

また、スルホン酸基の定量は、元素分析により硫黄濃度を定量し、その結果から スルホン酸基量を算出した。

[0077] 流水脱落率は、次の通り測定する。吸放湿性材料を塗布した9cm×21cmサイズの吸放湿性シートを、105℃、30分間乾燥させた後、乾燥重量を測定する。次に該シートを水がいっぱいに満たされた10リットルの容器につるし、1時間の間、2リットル毎分の水を該容器に流しこみ、オーバーフローさせることにより吸放湿シートを流水にさらす。1時間後、流水処理済のシートを105℃、30分の条件で乾燥を行い重量測定する。処理前と処理後の重量の差を処理前の重量で割った値の百分率で流水脱落率を表す。この値は、吸放湿性シートの耐水性を表わす数値であり、この値が小さいほうが、耐水性が高いと判断できる。

[0078]実施例1

アクリロニトリル(AN) 400部、アクリル酸メチル(MA) 40部、ジビニルベンゼン(DVB) 100部、p-スチレンスルホン酸ソーダ(SPSS) <math>26部及び水 1181部を、2000 m 1 の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジー t e r t - ブチルパーオキシドを単量体総量に対して0.5%添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて160%の温度にて $10分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が<math>0.06\mu$ m、重合体の濃度が27%の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系架橋重合体であった。

[0079] 得られたエマルジョン状ポリアクリロトリル系架橋重合体 370 部に、45 部の水酸化カリ

ウムと590部の水を添加し、95℃で36時間反応を行うことにより、ニトリル基およびメチルエステル基を加水分解しカルボン酸基(加水分解反応終了時点ではカリウム塩型)に変換した。得られた加水分解後溶液は、セルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なうことによりエマルジョン状の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。得られた吸放湿性超微粒子の特性は表1に示す通りであり、飽和吸湿率は、20℃x65%RHのとき56%、20℃x90%RHのとき98%とすぐれた吸湿性を有していた。また、2分間吸湿量と放湿量はそれぞれ、1.4と1.5と速い吸放湿速度を有することが確認できた。

[0080] 実施例 2

加水分解の反応時間を4時間に変更した以外は、実施例1と同じ処方で、本発明の吸放湿超微粒子を得た。得られた吸放湿性超微粒子の特性は表1に示す通りであり、実施例1に比較し塩型カルボキシル基量が4.5meq/gと低い関係からか、飽和吸湿率は低めのものであった。しかし、2分間の吸放湿量の低下はほとんど認められず、優れた吸放湿速度を有するものであった。

[0081]実施例3

加水分解反応を水酸化カリウムから水酸化ナトリウムに代えて実施した以外は、 実施例1と同じ処方でナトリウム塩型の本発明の吸放湿性超微粒子を得た。飽和吸湿率は実施例1に比べ高い値であり、高い吸湿能力を有していた。ただし、2分間吸放湿量は実施例1に比べ低かった。これはカルボン酸の塩の型がナトリウムであったことによるものと考えられる。

[0082]実施例4

アクリロニトリル(AN)450部、アクリル酸メチル(MA)40部、p-スチレンスルホン酸ソーダ(SPSS)45部及び水1181部を、2000m1の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジーtert-ブチルパーオキシドを単量体総量に対して0.5%添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて160%の温度にて10分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら室温まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が 0.04μ m、重合体の濃度が28%の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系重合体であっ

加水分解の条件を、70 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 4 時間に変更した以外は実施例 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 2 同様な方法で超微粒子を得た。得られた超微粒子の特性を表 $^{\circ}$ $^{\circ}$ に示すが、加水分解条件がマイルドだったため、カルボン酸基の含有量は極めて少ないものであった。この結果、飽和の吸湿性能は低く、また $^{\circ}$ $^{\circ}$

[0087]比較例2

アクリロニトリル(AN)550部、アクリル酸メチル(MA)40部、ジビニルベンゼン(DVB)20部、p-スチレンスルホン酸ソーダ(SPSS)26部及び水1181部を、2000m1の容器のオートクレーブに仕込み、さらに重合開始剤としてジー t er t - ブチルパーオキシドを単量体総量に対して0.5%添加した後、密閉し、ついで攪拌下に於いて160℃の温度にて10分間重合せしめた。反応終了後、攪拌を継続しながら90℃まで冷却した後、重合生成物をオートクレーブから取り出した。この生成物は、平均粒子径が0.05 μ m、重合体の濃度が29%の、きわめて微細な粒子径のエマルジョン状ポリアクリロニトリル系架橋重合体であった。

[0088] 得られたエマルジョン状ポリアクリロニトリル系架橋重合体370部に、45部の水酸化ナトリウムと590部の水を添加し、95℃で36時間反応を行うことにより、ニトリル基およびメチルエステル基を加水分解しカルボン酸基(加水分解反応終了時点ではナトリウム塩型)に変換した。反応後得られたものは、ゲル状態であったため、さらに水を500部添加し、ゲルの懸濁液状態のものとした。この懸濁液状態のものをセルロース半透膜に入れ、脱イオン水中に浸し脱塩を行なった。得られたものの特性を評価した結果は表1に示す通りであり、高湿度下での吸湿性は高いが、20℃、65%RHでの吸湿性能が低く、また2分間の吸放湿量も極めて小さなことより実用的には使用できないものであった。また、平均粒子径はゲル状態であったため正確な測定ができなかった。

[0089]比較例3

p-スチレンスルポン酸ソーダ (SPSS) の量を 16 部に変更した以外は、実施例 1 と同じ方法により、吸放湿性の微粒子を得た。得られた微粒子の特性は表 1 に示す通りであるが、平均粒子径が 0.4μ m と本発明のものよりも大きなものであった。飽和吸

請求の範囲

- [1] (補正後) 極性基として塩型カルボキシル基を1.0~10.0me q/gおよびスルホン酸基および/または塩型スルホン酸基を0.1~2.0me q/g含有する架橋重合体からなる吸放湿性超微粒子であって、平均1次粒子径が0.1 μ m以下であり、20 $^{\circ}$ 、65 $^{\circ}$ RHおよび90 $^{\circ}$ RHにおける飽和吸湿率がそれぞれ20重量%以上および40重量%以上であることを特徴とする吸放湿性超微粒子。
- [2] (補正後) カルボキシル基又は前記両極性基の塩型が、カリウム型であることを特徴とする請求項1に記載の吸放湿性超微粒子。
- [3] (補正後) 請求項1~2のいずれかに記載の吸放湿性超微粒子を基材に定着せしめてなることを特徴とする吸放湿性シート。
- [4] (補正後) 基材上の定着部分に占める吸放湿性超微粒子の割合が80重量%を超えるものであることを特徴とする請求項3に記載の吸放湿性シート。
- [5] (補正後) 定着が架橋性化合物の反応によりなされていることを特徴とする請求項 3または4のいずれかに記載の吸放湿性シート。
- [6] (補正後) 定着が重合性化合物の重合によりなされていることを特徴とする請求項 3または4のいずれかに記載の吸放湿性シート。
- [7] (補正後) 請求項3~6のいずれかに記載の吸放湿性シートを積層してなることを 特徴とする吸放湿性素子。
- [8] (補正後) 請求項7に記載の吸放湿性素子を一要素としてなることを特徴とする加除湿装置。
- [9] (削除)